UEBER

HYDRODIPHTALLACTONSAEURE

UND

HYDRODIPHTALYL.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTAET

DER

UNIVERSITAET LEIPZIG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWUERDE

VORGELEGT VON

EDUARD HASSELBACH,

APOTHEKER AUS FRITZLAR, PROV. HESSEN-NASSAU.

LEIPZIG

LEOPOLD & BÄR

1886.

SEINEM ONKEL UND PATHEN

DEM KGL. OBERLANDESGERICHTSRATH

HRN. EDUARD KOEHLER ZU CASSEL

IN ALTER LIEBE GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Für die mir seitens meines hochverehrten Lehrers des Hrn. Professor Dr. J. Wislicenus bei der Ausführung nachstehender Arbeit zu Theil gewordene Unterstützung spreche ich demselben hiermit den herzlichsten Dank aus.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545809_0035

Durch Einwirkung von molecularem Silber auf Phtalyldichlorür erhielt *Ador* [1]) eine Verbindung, welche von ihm als Diphtalyl bezeichnet wurde. Zu der Zeit, als Ador das Diphtalyl zuerst darstellte, wurde das Phtalyldichlorür noch allgemein als die symmetrische Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix}CO\,Cl\\CO\,Cl\end{matrix}$ betrachtet. *Ador* glaubte dementsprechend das Diphtalyl, welches offenbar durch Eliminirung der Chloratome und das Aneinandertreten zweier Reste aus dem Phtalyldichlorür entstanden war, als eine ketonartige Verbindung betrachten zu müssen, deren Constitution durch die Formel $C_6H_4<\begin{matrix}CO\,-\,CO\\CO\,-\,CO\end{matrix}>C_6H_4$ ausgedrückt werde.

Nachdem jedoch die Constitution des Phtalids durch die Untersuchungen *Hessert*'s aufgeklärt worden war, nachdem man ferner die Einsicht gewonnen hatte, dass sich das Phtalyldichlorür bei den meisten Reactionen als eine asymmetrische Verbindung, der Formel $C_6H_4<\begin{matrix}C\,Cl_2\\C\,O\end{matrix}>O$ entsprechend, verhält, brachte *Graebe* [2]) die Anschauung zur Geltung, dass in dem Diphtalyl ein γ-Dilacton von der Formel $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\C\end{matrix}>O$ vorliege.

$$C_6H_4<\begin{matrix}C\\CO\end{matrix}>O$$

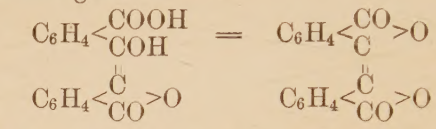
In der That entspricht das Verhalten des Diphtalyls dieser Auffassung vollständig.

---

[1]) Annalen 164, 230.

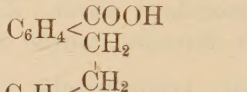
[2]) Berichte d. d. chem. Ges. 15, 1673 und Annalen 228, 126.

Durch Behandlung mit Kalilauge wird es in Diphtalyllactonsäure übergeführt, welche wie andere γ-Oxysäuren beim Erhitzen unter Abspaltung von Wasser in ihr Lacton das Diphtalyl übergeht.

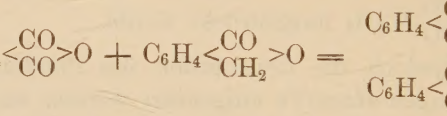


Diphtalyllactonsäure Diphtalyl.

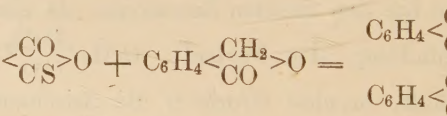
Durch Erhitzen des Diphtalyls mit Jodwasserstoffsäure erhält man die zweibasische Dibenzyldicarbonsäure



Die durch Erhitzen von Phtalid mit Phtalsäureanhydrid resp. Thiophtalsäureanhydrid ausgeführte synthetische Darstellung des Diphtalyls trug wesentlich zur Bestätigung der *Graebe*'schen Anschauung über die Constitution des Diphtalyls bei.



Phtalsäureanhydrid Phtalid Diphtalyl.



Thiophtalsäureanhydrid Phtalid Diphtalyl.

Bei der Reduction des Phtalsäureanhydrids mit Zink und Eisessig erhielt *Wislicenus* [1]) neben Phtalid das Diphtalyl und dessen Wasserstoffadditionsproducte: das Hydrodiphtalyl und die Hydrodiphtallactonsäure. Die Bildung des Phtalids bei der sich zwischen Phtalsäureanhydrid, Zink und Eisessig abspielenden Reaction kann lediglich in der

[1]) Berichte d. d. chem. Ges. 17, 2178.

Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf Phtalsäureanhydrid ihren Grund haben. Dagegen entsteht das Diphtalyl hierbei jedenfalls in der Weise, dass 4 Molecule Phtalsäureanhydrid mit 2 Atomen Zink unter Bildung eines Moleculs Diphtalyl reagiren, indem zugleich 2 Molecule phtalsaures Zink entstehen.

$$4\,C_6H_4{<}\overset{CO}{CO}{>}O + 2\,Zn = 2\,C_6H_4{<}\overset{COO}{COO}Zn + \begin{matrix} C_6H_4{<}\overset{CO}{C}{>}O \\ | \\ C_6H_4{<}\overset{C}{CO}{>}O \end{matrix}$$

Hydrodiphtalyl $C_6H_4{<}\overset{CO}{CH}{>}O$

$C_6H_4{<}\overset{CH}{CO}{>}O$ ist als das erste,

Hydrodiphtallactonsäure $C_6H_4{<}\overset{COOH}{CH_2}$

$C_6H_4{<}\overset{CH}{CO}{>}O$ als das zweite Wasserstoffadditionsproduct des Diphtalyls zu betrachten.

Nachdem durch diese Untersuchung die Fähigkeit des Phtalsäureanhydrids, unter der Einwirkung von Zink und Eisessig Reductionsproducte zu liefern, erwiesen war, musste die Möglichkeit naheliegend erscheinen, dass auch andere Säureanhydride durch das genannte Reductionsmittel in analoge Verbindungen überzuführen seien. Zur Untersuchung, ob sich diese Annahme durch den Versuch bestätige oder nicht, wurde von mir das Diphensäureanhydrid und gleichzeitig von Hrn. *Winzer* das Kamphersäureanhydrid einer entsprechenden Untersuchung unterworfen.

Behandelt man Diphensäureanhydrid in der von *Wislicenus* bei der Reduction des Phtalsäureanhydrids befolgten Art und Weise mit Eisessig und Zinkstaub, so ist man selbst bei erheblich verlängerter Reactionsdauer im Stande, die ursprüngliche Verbindung fast quantitativ aus dem Reactionsgemische wiederzuerhalten.

Auch beim Erhitzen des Diphensäureanhydrids mit oxydfreiem Zinkstaube bei einer den Schmelzpunkt des Diphensäureanhydrids übersteigenden Temperatur bilden sich nur äusserst geringe Spuren einer veränderten Substanz, während, wie *Wislicenus* constatiren konnte, Phtalsäureanhydrid beim Erhitzen mit Zinkstaub unter Bildung von phtalsaurem Zink in Diphtalyl übergeht. Zu demselben negativen Resultate wie ich gelangte Hr. *Winzer* bei der analogen Untersuchung des Kamphersäureanhydrids.

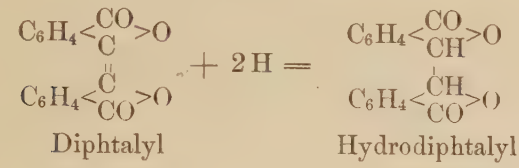
Es scheint demnach, dass sich die von *Wislicenus* bei dem Phtalsäureanhydrid beobachtete Reactionsfähigkeit in der angegebenen Richtung allgemein auf andere Säureanhydride nicht erstreckt. Möglicherweise beschränkt sich dieselbe vielmehr auf solche Säureanhydride, deren Carboxylgruppen, wie im Phtalsäureanhydrid, an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, in Folge dessen diesen Verbindungen ein lactonartiger Charakter zukommt.

Es wurde von einer derartigen Untersuchung Abstand genommen, da es zunächst von Interesse erschien, die bei der Reduction des Phtalsäureanhydrids neben Phtalid entstehenden Verbindungen zu studiren.

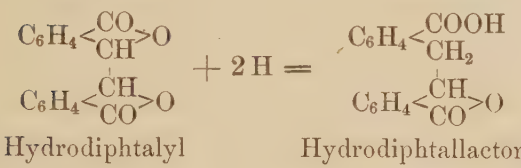
Nachdem von Graebe das Diphtalyl bereits eingehend untersucht und eine Fortsetzung der Arbeit in Aussicht gestellt worden war, wurde das Studium dieser Körper auf die Hydrodiphtallactonsäure und das Hydrodiphtalyl beschränkt.

Hydrodiphtallactonsäure. Silbersalz und Aethylester der Hydroxydiphtalylsäure.

Die Bildung der Hydrodiphtallactonsäure erfolgt bei der Reduction des Phtalsäureanhydrids mit Zink und Eisessig in der Weise, dass das primär gebildete Diphtalyl durch Wasserstoffaddition zunächst in Hydrodiphtalyl übergeht, aus welchem durch weitere Addition von Wasserstoff Hydrodiphtallactonsäure entsteht:



Diphtalyl Hydrodiphtalyl



Hydrodiphtalyl Hydrodiphtallactonsäure.

Ihrer Constitution entsprechend vereinigt die Verbindung in sich die Eigenschaften eines Lactons und einer Carbonsäure.

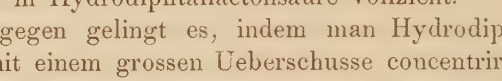
Bei der Reduction des Phtalsäureanhydrids werden, wenn man die von *Wislicenus* gemachten Angaben genau befolgt, 3,5—4 % des angewandten Phtalsäureanhydrids an Hydrodiphtallactonsäure gewonnen. Mit der Verlängerung der Reductionsdauer ist stets eine grössere Ausbeute verbunden. Dehnt man die Operation auf fünf Stunden aus, so erhält man bis zu 5 % der Verbindung. Diphtalyl geht, wenn man dasselbe in der gleichen Weise wie das Phtalsäureanhydrid mit Eisessig und Zinkstaub behandelt, zum weitaus grössten Theile in Hydrodiphtallactonsäure über, indem stets nur relativ geringe Mengen von Hydrodiphtalyl entstehen. Dies Verhalten des Diphtalyls entspricht vollkommen der von *Wislicenus* ausgesprochenen Ansicht über die Bildung des Hydrodiphtalyls und der Hydrodiphtallactonsäure wie sie obenstehend wiedergegeben wurde.

Die Hydrodiphtallactonsäure, für welche von mir, übereinstimmend mit der Angabe von *Wislicenus*, bei völliger Reinheit der Schmelzpunkt bei 198° gefunden wurde, zeichnet sich durch einen hohen Grad von Beständigkeit aus.

Es geht dies schon daraus hervor, dass bei der Reduction des Diphtalyls mit Zinkstaub und Eisessig die Hydrodiphtallactonsäure stets das Endproduct der Reaction bildet

Dasselbe ist, wie *Graebe* [1]) nachwies, der Fall, wenn man Diphtalyl mit Zink und Kalilauge behandelt. Der aus diesen Agentien entwickelte Wasserstoff vermag demnach nicht, den in der Hydrodiphtallactonsäure noch intacten Lactonring in der Weise aufzuspalten, wie sich dies an dem einen Lactonringe des Hydrodiphtalyls bei seiner Ueberführung in Hydrodiphtallactonsäure vollzieht.

Dagegen gelingt es, indem man Hydrodiphtallactonsäure mit einem grossen Ueberschusse concentrirtester Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre 6—7 Stunden lang auf 200° erhitzt, dieselbe in der angedeuteten Weise weiter zu reduciren und in die von *Wislicenus* als Dibenzyldiorthocarbonsäure bezeichnete Verbindung überzuführen.



Hydrodiphtallactonsäure Dibenzyldiorthocarbonsäure.

Die Dibenzyldiorthocarbonsäure ist in Alkohol wie auch in verdünnter Essigsäure erheblich leichter löslich, als Hydrodiphtallactonsäure und krystallisirt aus der ziemlich concentrirten alkoholischen Lösung in Form mikroskopischer Nädelchen. Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 185—186°.

0,1309 gr der Substanz ergab bei der Verbrennung 0,0622 H_2O und 0,3420 CO_2.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_4$		Gefunden
C	71,11	71,25
H	5,18	5,27
O	23,71	—
	100	

Zur neutralen Lösung von 1,0 gr der Substanz waren 7,51 Ccm Normalkalilauge in der Kälte erforderlich, während sich bei einer zweibasischen Säure der Formel $C_{16}H_{14}O_4$ ein Verbrauch von 7,40 Ccm Normal KOH für 1,0 gr be-

[1]) Annalen 228, 139.

rechnet. Es mag nicht unerwähnt bleiben, dass auch bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Hydrodiphtallactonsäure unter den angegebenen Bedingungen stets kleinere oder grössere Mengen der letzteren unverändert bleiben. Bei dem Umkrystallisiren des Reactionsproductes aus Alkohol scheidet sich unveränderte Hydrodiphtallactonsäure zuerst ab, während aus der Mutterlauge bei genügender Concentration die Dibenzyldiorthocarbonsäure auskrystallisirt.

Wie *Wislicenus* zeigte, geht die Hydrodiphtallactonsäure durch Kochen mit Kalilauge im Ueberschuss in eine zweibasische Oxysäure, die Hydroxydiphtalylsäure über:

$$\begin{matrix} C_6H_4{<}^{COOH}_{CH_2} \\ C_6H_4{<}^{CH}_{CO}{>}O \end{matrix} + 2KOH = \begin{matrix} C_6H_4{<}^{COOK}_{CH_2} \\ C_6H_4{<}^{CHOH}_{COOK} \end{matrix} + H_2O$$

Hydrodiphtallactonsäure Ksalz der Hydroxydiphtalylsäure.

Dieselbe ist ziemlich unbeständig, denn schon bei 1 bis $1^1/_2$stündigem Erhitzen auf ca. 120° wird sie unter Abspaltung von Wasser wieder in Hydrodiphtallactonsäure zurückverwandelt. Dieser Prozess vollzieht sich schon bei dem Versuche, die Hydroxydiphtalylsäure aus heissem Alkohol umzukrystallisiren; statt ihrer scheidet sich aus dem erkaltenden Alkohol Hydrodiphtallactonsäure in einem besonderen Grade von Reinheit und in sehr gut ausgebildeten Krystallen ab.

Analyse der Hydroxydiphtalylsäure.

Aus 0,1621 gr Substanz wurde erhalten: 0,4005 gr CO_2. 0,0726 gr H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_5$		Gefunden
C	67,13	67,38
H	4,89	4,97
O	27,98	—
	100	

0,1545 gr der aus der Lösung der Hydroxydiphtalylsäure in heissem Alkohol abgeschiedenen Hydrodiphtallactonsäure lieferte bei der Verbrennung: 0,4056 gr CO_2. 0,0661 gr H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{12}O_4$		Gefunden
C	71,64	71,59
H	4,47	4,75
O	23,89	—
	100	

Silbersalz der Hydroxydiphtalylsäure.

Fügt man zu der Lösung des Natriumsalzes der Hydroxydiphtalylsäure die zur Umsetzung nöthige Menge gelösten Silbernitrats, so erstarrt die Flüssigkeit bei nicht allzu starker Verdünnung der angewandten Lösungen zu einer weissen gelatinösen Masse. Erst nach 1 bis 2tägigem Stehen wird das Silbersalz dichter und scheidet sich dann am Grunde des Gefässes als blendend weisser Niederschlag ab. Das so erhaltene Silbersalz zeigte einen Gehalt von 42,89—42,99 % Ag, während sich nach der Formel

$C_6H_4<\begin{matrix}COO\,Ag\\ CH_2\end{matrix}$

$C_6H_4<\begin{matrix}CH.OH\\ COO\,Ag\end{matrix}$ ein solcher von 43,20 % berechnet.

Erhitzt man vollkommen trocknes hydroxydiphtalylsaures Silber unter Anwendung des Vacuums in einer kleinen Retorte im Oelbade auf 170—180°, so findet deutliche Wasserabspaltung statt. Nach kurzer Zeit beginnt sich der obere Theil des Retortenhalses mit einer aus langen Nadeln bestehenden Krystallmasse zu bedecken. Die Temperatur wurde alsdann bis auf 225° gesteigert. Nachdem sich eine Zunahme des Sublimats nicht mehr erkennen liess, wurde die Retorte aus dem Oelbade entfernt. Das dem Retortenhalse anhaftende Sublimat erwies sich als Phtalsäureanhydrid.

Die Zersetzung des Rückstandes erfolgt erst, wenn man denselben über freier Gasflamme erhitzt. Es geht hierbei eine gelbe deutlich nach Benzol riechende Flüssigkeit über.

Phenanthren, dessen Bildung nach der Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}COO\,Ag\\ CH_2\end{matrix} = Ag_2 + 2\,CO_2 + H_2O +$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}CHOH\\ COO\,Ag\end{matrix} \qquad C_6H_4 - CH$$

$$C_6H_4 - CH$$

vielleicht hätte erwartet werden können, liess sich unter den Producten der Zersetzung nicht auffinden.

Aethylester der Hydroxydiphtalylsäure.

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOC_2H_5\\CH_2\end{matrix}$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH.OH\\COOC_2H_5\end{matrix}$$

Hydroxydiphtalylsaures Silber wurde mit einer zur Umsetzung nicht völlig ausreichenden Menge in Aether gelösten Jodäthyls gelinde erwärmt. Die abfiltrirte ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten einen dicken, bräunlichgelb gefärbten Syrup, der mit der Zeit noch consistenter wird, sich allmälig trübt und nach Monaten Spuren von Krystallisation erkennen lässt.

Die Analysenwerthe deuten auf eine in geringer Menge erfolgte Bildung des Esters der Hydrodiphtallactonsäure hin.

Aus 0,1599 gr der Substanz erhalten: 0,4129 gr CO_2, 0,0896 gr H_2O

„ 0,2637 „ „ „ „ : 0,6809 gr CO_2, 0,1417 gr H_2O

Berechnet für $C_{20}H_{22}O_5$		Gefunden 1.	2.
C	70,17	70,42	70,42
H	6,43	6,22	5,97
O	23,40	—	—
	100.		

Einwirkung von Cyankalium auf Hydrodiphtallactonsäure.

Von *Wilh. Wislicenus* [1]) war die Einwirkung von Cyankalium auf Phtalid beim Erhitzen einer Mischung beider Substanzen auf 175—185° studirt worden. Die Untersuchung hatte ergeben, dass hierbei unter Lösung des Lactonrings das Kalium des Cyankaliums an die gebildete Carboxyl-

[1]) Berichte d. d. chem. Ges. 18, 172a.

gruppe tritt, während sich die Cyangruppe an die Methengruppe des Phtalids anlagert. Es entsteht auf diese Weise eine Benzylcyanidorthocarbonsäure, welche durch Kochen mit Kalilauge in Phenylessigorthocarbonsäure übergeführt werden kann.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>O + CNK = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2CN\\COOK\end{matrix}$$

Phtalid — Ksalz der Benzylcyanidorthocarbonsäure

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2CN\\COOK\end{matrix} + KOH + H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2COOK\\COOK\end{matrix} + NH_3$$

Ksalz der Phenylessigorthocarbonsäure.

Es schien für die Verallgemeinerung dieser Reaction nicht unwichtig, festzustellen, ob und in welcher Weise Cyankalium auf den in der Hydrodiphtallactonsäure vorhandenen Lactonring einwirke. Selbstverständlich war, da der Schmelzpunkt der Hydrodiphtallactonsäure erst bei 198° liegt, die Anwendung einer etwas höheren Temperatur, als sie Wilh. Wislicenus zur Ausführung seiner Reaction nöthig hatte, von vornherein geboten. Erhitzt man ein inniges Gemisch von 1 Theil Hydrodiphtallactonsäure mit 2 bis 3 Theilen Cyankalium im Oelbade 4 Stunden lang auf ca. 215°, so findet man die Masse dunkelbraun gefärbt; sie ist alsdann in wenig Wasser mit Hinterlassung eines sehr unbedeutenden braunen Rückstandes löslich. Aus der dunkelbraun gefärbten Lösung fällt überschüssige Salzsäure einen schwach bräunlich-gelben flockig-voluminösen Niederschlag.

Die weitere Reinigung des Niederschlags geschieht, wie sich im Laufe der Untersuchung herausstellte, am besten zunächst in der Weise, dass man ihn in stark verdünnter Natronlauge aufnimmt, so dass letztere in geringem Ueberschusse vorhanden ist. Die Lösung wird dann mit Thierkohle gekocht und die abfiltrirte nur noch schwach gelblich gefärbte Lösung mit Salzsäure übersättigt. Es fällt ein rein weisser Niederschlag, der am besten aus 80procentiger kochend heisser Essigsäure umkrystallisirt wird. Man erhält

dann kurze mikroskopische Nadeln, welche sicher keine Hydrodiphtallactonsäure mehr enthalten, da diese selbst in kalter 80procentiger Essigsäure noch reichlich löslich ist. Der Schmelzpunkt der neuen Verbindung liegt, wenn man die Temperatur des Paraffinbades, in dem die Bestimmung vorgenommen wird, schnell steigen lässt bei 263—264°; bei langsam sich erhöhender Temperatur bemerkt man dagegen bereits bei 250° eine theilweise Verflüssigung, eine Erscheinung, welche durch die weitere Untersuchung vollständig aufgeklärt werden sollte. Die Substanz ist stickstofffrei, auch in der direct mit Salzsäure aus der Lösung des erhitzten Gemisches von Hydrodiphtallactonsäure und Cyankalium niedergeschlagenen Verbindung lässt sich Stickstoff nicht nachweisen. Die erhaltene Verbindung musste unter der Einwirkung des Cyankaliums entstanden sein, da Hydrodiphtallactonsäure durch 4stündiges Erhitzen für sich auf 215° vollkommen unverändert bleibt.

Die Analyse der aus 80procentiger Essigsäure umkrystallisirten Verbindung ergab folgendes Resultat:

1. 0,1651 gr Substanz lieferte 0,4346 gr CO_2 0,0745 gr H_2O
2. 0,1647 gr „ „ 0,4327 gr „ 0,0712 gr „

	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_4$	Gefunden 1.	2.
C	71,64	71,79	71,65
H	4,47	5,01	4,80
O	23,89	—	—
	100		

Die Verbindung erscheint daher in ihrer procentischen Zusammensetzung von der Hydrodiphallactonsäure nicht verschieden, besitzt aber einen erheblich höheren Schmelzpunkt und löst sich wohl, wenn auch schwer, in kochend heisser, ist aber so gut wie unlöslich in kalter 80procentiger Essigsäure. Sie ist ausserdem keine Lactonsäure, sondern eine zweibasische Säure, denn 1 gr derselben neutralisirte direkt in der Kälte 7,74 Ccm Normal-Aetzkali, während sich für Hydrodiphtallactonsäure 3,73, für die zweibasische Säure 7,46 Ccm berechnen.

Durch Umsetzung der neutralen Kaliumsalzlösung mit Silbernitratlösung wurde das Silbersalz als weisser, flockiger lichtbeständiger Niederschlag gewonnen. Der Silbergehalt des Salzes wurde zu 44,31—44,34 % gefunden, während sich für eine Verbindung $C_{16}H_{10}O_4Ag_2$ 44,81 % Ag berechnen.

Zur Erklärung des Ueberganges der Hydrodiphtallactonsäure in die isomere zweibasische Säure drängte sich die Vermuthung auf, dass die Reaction zwischen Hydrodiphtallactonsäure und Cyankalium zunächst in ähnlicher Weise wie beim Phtalid verlaufe, dann aber Cyanwasserstoff aus der intermediär gebildeten cyanirten Säure abgespalten werde und die zweibasische Säure resultire:

$$\begin{matrix} C_6H_4{<}\begin{matrix}COOH\\CH_2\end{matrix} \\ C_6H_4{<}\begin{matrix}CH\\CO\end{matrix}{>}O \end{matrix} + 2\,KCN = \begin{matrix} C_6H_4{<}\begin{matrix}COOK\\CH_2\end{matrix} \\ C_6H_4{<}\begin{matrix}CHCN\\COOK\end{matrix} \end{matrix} + HCN$$

Hydrodiphtallactonsäure — Ksalz der intermediär gebildeten cyanirten Säure.

$$\begin{matrix} C_6H_4{<}\begin{matrix}COOK\\CH_2\end{matrix} \\ C_6H_4{<}\begin{matrix}CHCN\\COOK\end{matrix} \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_4{<}\begin{matrix}COOK\\CH\end{matrix} \\ C_6H_4{<}\begin{matrix}CH\\COOK\end{matrix} \end{matrix} + HCN$$

Ksalz der zweibasischen Säure.

Eine Verbindung, welcher die zuletzt angeführte Formel zukomme, glaubte *Graebe* [1]) bereits unter den Producten der Einwirkung von Ammoniak und Zinkstaub auf Diphtalyl erhalten zu haben. Wie sich jedoch im Laufe der Untersuchung ergab, besteht das erwähnte Product wesentlich aus Hydrodiphtallactonsäure. Es boten sich mir mithin aus den bis jetzt ausgeführten Untersuchungen keine Anhaltspunkte für die Entscheidung der Frage über die Constitution der neuen Verbindung dar.

Der experimentelle Wahrscheinlichkeitsbeweis dafür, dass die aus der Hydrodiphtallactonsäure entstandene isomere zweibasische Säure thatsächlich aus einer intermediär

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 15, 1673.

auftretenden cyanirten Säure gebildet werde, konnte durch das Entweichen von Cyanwasserstoff beim Erhitzen von Cyankalium mit hydrodiphtallactonsaurem Natrium erbracht werden. Erhitzt man das Gemisch beider in einem Fraktionskolben, der mit einer von Kältemischung umgebenen Uröhre in Verbindung steht, auf 215°, so lässt sich in der abgekühlten Vorlage in der That etwas Cyanwasserstoff ansammeln. Hier fällt natürlich die Entwicklung von Cyanwasserstoff durch die Einwirkung des Cyankaliums auf die Carboxylgruppe der Hydrodiphtallactonsäure fort; doch ist auch damit die gemachte Annahme nur zur Wahrscheinlichkeit erhoben, indem es nicht unmöglich ist, dass auf irgend eine andere Weise ein Wasserstoffatom der Methengruppe in der Hydrodiphtallactonsäure eine Verschiebung erleidet und unter Lösung des Lactonrings an die Gruppe — CO-O — unter Bildung einer Carboxylgruppe tritt, durch deren Auftreten auch bei Anwendung des Natriumsalzes der Hydrodiphtallactonsäure eine Bildung von Cyanwasserstoff veranlasst werden könnte. Das Product der Einwirkung von Cyankalium auf hydrodiphtallactonsaures Natrium ist übrigens identisch mit der bei Anwendung von Hydrodiphtallactonsäure erhaltenen Verbindung. Mit Sicherheit lässt sich die Annahme eines Zwischenproductes nur durch die Darstellung und das Verhalten desselben beim Erhitzen entscheiden.

Wichtiger, als eine derartige Entscheidung schien mir der Beweis dafür, dass der neuen Verbindung thatsächlich die Constitution einer Stilbendiorthocarbonsäure

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\CH\end{matrix}$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH\\COOH\end{matrix}$$

zukomme.

Eine solche musste leicht Wasserstoff addiren und falls in der relativen Stellung der Substituenten keine Veränderung eingetreten war, dieselbe Dibenzyldicarbonsäure wie die aus Hydrodiphtallactonsäure und Jodwasserstoff entstehende liefern. Der Versuch bestätigte diese Annahme vollständig.

Die bei 265° schmelzende Säure geht beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre bei 160°, vielleicht schon bei erheblich niedrigerer Temperatur, vollkommen in eine bei 185° schmelzende zweibasische Säure über, welche in Bezug auf Krystallform, Zusammensetzung, Löslichkeit und Schmelzpunkt durchaus mit der aus Hydrodiphtallactonsäure entstehenden Dibenzyldiorthocarbonsäure übereinstimmt, also jedenfalls mit derselben identisch ist.

Analysen der bei 185° schmelzenden Säure:

Aus 0,2196 gr Substanz wurde erhalten: 0,5726 gr CO_2 0,0987 gr H_2O

„ 0,2270 gr „ „ „ : 0,5921 gr CO_2 0,1005 gr H_2O

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_4$		Gefunden	
		1.	2.
C	71,11	71,11	71,13
H	5,18	4,99	4,92
O	23,71	—	—
	100		

Zur weiteren Charakterisirung der Stilbendiorthocarbonsäure wurde der Aethylester derselben $C_6H_4{<}^{COOC_2H_5}_{CH}$

$C_6H_4{<}^{CH}_{COOC_2H_5}$

durch Erhitzen von stilbendiorthocarbonsaurem Silber mit einer zur völligen Umsetzung nicht ganz ausreichenden Menge in absolutem Alkohol gelösten Jodäthyls am Rückflusskühler auf dem Wasserbade dargestellt. Aus der abfiltrirten und durch Eindampfen stark concentrirten alkoholischen Lösung scheidet sich der Ester in Gestalt sehr kleiner Nädelchen, deren Schmelzpunkt zwischen 79 und 80° liegt, aus. Dieselben sind in Aether ausserordentlich leicht, in Alkohol ein wenig schwerer löslich.

Bei der Analyse gab

0,1356 gr Substanz: 0,3669 gr CO_2. 0,0777 gr H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{20}O_4$		Gefunden
C	74,07	73,79
H	6,17	6,36
O	19,76	—
	100	

Durch die Einwirkung von Acetylchlorid ist man nicht im Stande, die Stilbendiorthocarbonsäure in ihr Anhydrid zu verwandeln, was bei der relativen Stellung der Carboxylgruppen zu einander nicht auffallen kann.

Ganz merkwürdig ist das Verhalten der Stilbendiorthocarbonsäure beim Erhitzen auf ihren Schmelzpunkt.

Schon früher war erwähnt worden, dass sie sich bei langsam gesteigerter Temperatur bereits bei 250° zu verflüssigen beginnt. Prüft man die vollständig geschmolzene und wieder erkaltete Substanz von Neuem auf ihren Schmelzpunkt, so findet man denselben bei 195—196°. Offenbar musste diese Erscheinung in einer Veränderung der Verbindung ihren Grund haben. Es wurde nun eine grössere Menge der Säure etwa 10 Minuten lang auf 270° erhitzt. Die erkaltete Masse hinterliess beim Behandeln mit erwärmter Sodalösung eine äusserst geringe Spur ungelöster Substanz. Aus der Sodalösung mit Salzsäure gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt schmilzt die Verbindung genau bei 198,5°. Wie der Schmelzpunkt, so deutete auch die Krystallform darauf hin, dass die jetzt vorliegende Substanz höchst wahrscheinlich nichts, als Hydrodiphtallactonsäure sei.

Die aufs genaueste durchgeführte Untersuchung bestätigte diese Vermuthung vollkommen.

Durch die Analyse ergab sich zunächst, dass eine Veränderung in der procentischen Zusammensetzung nicht stattgefunden habe.

Bei der Verbrennung wurden aus:

0,1903 gr Substanz = 0,4988 gr CO_2 0,0749 gr H_2O,
aus 0,3075 gr „ = 0,8060 gr CO_2 0,1235 gr H_2O
erhalten.

Berechnet für $C_{16}H_{12}O_4$		Gefunden	
		1.	2.
C	71,64	71,48	71,48
H	4,47	4,37	4,46
O	23,89	—	—
	100.		

Zur neutralen Auflösung von 1 gr der Substanz waren in der Kälte 3,87 Ccm Normal-KOH erforderlich; nach Zusatz eines gemessenen Ueberschusses von Normalkalilauge und Kochen der Lösung ergab sich durch Zurücktitriren des Ueberschusses mit Normalsalzsäure ein Verbrauch von 7,6 Ccm Normal KOH.

Nach der theoretischen Berechnung bindet Hydrodiphtallactonsäure unter den angegebenen Bedingungen 3,73 resp. 7,46 ccm Normal KOH.

Aus der in überschüssiger Kalilauge beim Erhitzen erhaltenen Lösung fällte nach dem Erkalten Salzsäure — Hydroxydiphtalylsäure.

0,1916 gr Substanz ergab 0,4708 gr CO_2. 0,0891 gr H_2O

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_5$		Gefunden
C	67,13	67,01
H	4,89	5,16
O	27,98	—
	100	

Das in der früher angegebenen Weise gewonnene Silbersalz der Hydroxydiphtalylsäure zeigte den zu erwartenden Silbergehalt:

0,4582 gr Silbersalz enthielt: 0,1962 gr = 42,82 % Ag
0,2871 gr „ „ : 0,1232 gr = 42,91 % Ag
Berechnet für $C_{16}H_{12}O_5Ag_2$ = 43.20 % Ag.

Durch Erhitzen konnte die Hydroxydiphtalylsäure wieder in Hydrodiphtallactonsäure übergeführt werden.

Es liegt somit ausser jedem Zweifel, dass die Stilbendiorthocarbonsäure beim Erhitzen in Hydrodiphtallactonsäure, aus der sie entstanden, zurückverwandelt wird. Es kommt mithin der Stilbendiorthocarbonsäure kein eigener

Schmelzpunkt zu, es bezeichnen vielmehr 250° die Temperatur, bei welcher ihr Uebergang in Hydrodiphtallactonsäure beginnt und es kann derselbe nur in dem Sinne erfolgen, dass das Wasserstoffatom einer Carboxylgruppe des einen Benzolkerns zu der Methenylgruppe des andern Benzolkerns wandert, indem anderseits unter Aufhebung der doppelten Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen der beiden ursprünglich vorhandenen Methenylgruppen der Lactonring zurückgebildet wird, wie dies aus einer Vergleichung der Constitutionsformeln beider Verbindungen ohne Weiteres ersichtlich wird.

Aus $C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\CH\\\|\\CH\end{matrix}$ entsteht: $C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\CH\,H\\\|\\CH\end{matrix}$

$C_6H_4<\begin{matrix}CH\\\|\\COOH\end{matrix}$ $C_6H_4<\begin{matrix}CH\\\|\\CO\end{matrix}>O$

Stilbendiorthocarbonsäure Hydrodiphtallactonsäure.

Die Umwandlung erfolgt hierbei also genau in der umgekehrten Richtung, wie möglicherweise die Bildung der Stilbendiorthocarbonsäure aus der Hydrodiphtallactonsäure stattfindet und es dürften diese Verhältnisse geeignet sein, einen interessanten Beitrag zum Kapitel der intermolecularen Umlagerungen zu liefern.

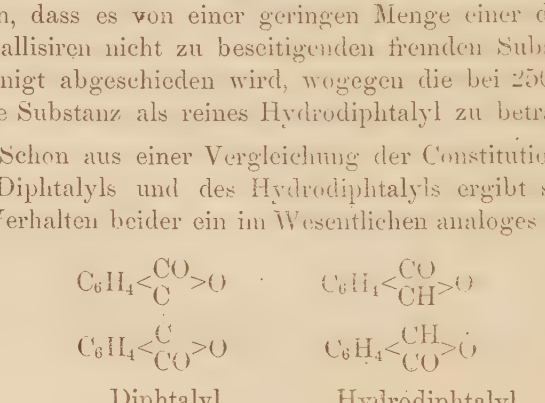
Hiermit wurden die Untersuchungen über die Hydrodiphtallactonsäure vorläufig abgeschlossen.

Untersuchungen über Hydrodiphtalyl.

Das Hydrodiphtalyl, welches als das erste Wasserstoffadditionsproduct des Diphtalyls zu betrachten ist, wird bei der Reduction des Phtalsäureanhydrids stets nur in relativ sehr geringen Mengen gewonnen. Es erklärt sich dies durch den ausserordentlich leichten Uebergang des Hydrodiphtalyls unter der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs in Hydrodiphtallactonsäure. Die Ausbeute an rohem Hydrodiphtalyl betrug nie mehr, als 1,6 % des in Arbeit genommenen Phtalsäureanhydrids. Der Schmelzpunkt des durch Umkrystalli-

siren aus Alkohol gereinigten Hydrodiphtalyls liegt, wie dies auch von *Wislicenus* angegeben wird, bei 228°. Ich erhielt jedoch im Laufe der Untersuchung, wie weiter unten ersichtlich, auf verschiedene Weise einen Körper, der in Bezug auf Zusammensetzung, Löslichkeit, Aussehen und Verhalten vollkommen mit dem Hydrodiphtalyl übereinstimmt, dessen Schmelzpunkt aber bedeutend höher, nämlich bei 250° liegt. Das direct durch Reduction von Phtalsäureanhydrid gewonnene Hydrodiphtalyl ist selbst nach mehrmaligem Umkrystallisiren noch gelblich gefärbt, wogegen die bei 250° schmelzende Substanz meist ohne Weiteres vollkommen farblos erscheint. Der niedrigere Schmelzpunkt des direct erhaltenen Hydrodiphtalyls dürfte sicher darin seinen Grund haben, dass es von einer geringen Menge einer durch Umkrystallisiren nicht zu beseitigenden fremden Substanz verunreinigt abgeschieden wird, wogegen die bei 250° schmelzende Substanz als reines Hydrodiphtalyl zu betrachten ist.

Schon aus einer Vergleichung der Constitutionsformeln des Diphtalyls und des Hydrodiphtalyls ergibt sich, dass das Verhalten beider ein im Wesentlichen analoges sein muss:



Diphtalyl Hydrodiphtalyl.

Die Dilactonnatur des Hydrodiphtalyls charakterisirt sich durch die Bildung einer zweibasischen Dioxysäure beim Erhitzen des Hydrodiphtalyls mit überschüssiger Kalilauge.

Werden 2 gr Hydrodiphtalyl in einem gemessenen Ueberschusse von Normalkalilauge unter Erhitzen gelöst, so findet man durch Zurücktitriren mit Normalsalzsäure, dass 15,10 Ccm Normalkalilauge zur neutralen Lösung erforderlich waren. Es entspricht dies der Bindung zweier Molecule KOH durch ein Molecul Hydrodiphtalyl. (Berechnet 15,04 Ccm N. KOH).

Der bei der Lösung des Hydrodiphtalyls in heisser

Normalkalilauge sich vollziehende Process wird durch folgende Gleichung zum Ausdruck gebracht:

$$\begin{matrix} C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\CH\end{matrix}{>}O \\ C_6H_4{<}\begin{matrix}CH\\CO\end{matrix}{>}O \end{matrix} + 2\,KOH = \begin{matrix} C_6H_4{<}\begin{matrix}CO.OK\\CH.OH\end{matrix} \\ C_6H_4{<}\begin{matrix}CH.OH\\CO.OK\end{matrix} \end{matrix}$$

Aus dem Hydrodiphtalyl entsteht das Kaliumsalz einer als Dioxydibenzyldiorthocarbonsäure zu bezeichnenden Säure.

Ein dem Kaliumsalz entsprechendes Silbersalz erhält man durch genaues Neutralisiren der alkalischen Lösung des Hydrodiphtalyls mit Salpetersäure und Fällen mit Silbernitratlösung.

Analyse des Silbersalzes der Dioxydibenzyldiorthocarbonsäure:

0,4241 gr Substanz lieferte: 0,5831 gr CO_2. 0,0872 gr H_2O
0,1802 gr Ag
0,4649 gr „ „ : 0,6380 gr CO_2. 0,0946 gr H_2O
0,1969 gr Ag.

Berechnet für $C_{16}H_{12}O_6Ag_2$		Gefunden	
		1.	2.
C	37,21	37,49	37,42
H	2,32	2,28	2,26
O	18,61	—	—
Ag	41,86	42,48	42,35
	100		

Es gelingt nicht, die freie Dioxydibenzyldiorthocarbonsäure unverändert aus der Lösung ihrer Salze abzuscheiden. Versetzt man ihre alkalische Lösung mit Essigsäure in geringem Ueberschusse, so bleibt die Flüssigkeit etwa eine halbe Minute lang vollkommen klar, dann aber beginnt sie sich deutlich zu trüben und es scheidet sich allmälig ein krystallinischer Niederschlag ab. Die ausgewaschene und im Vacuum getrocknete Substanz gibt folgende Analysenwerthe:

Aus 0,3086 gr Substanz wurde erhalten: 0,7602 gr CO_2, 0,1195 gr H_2O

„ 0,1854 gr „ „ „ : 0,4571 gr CO_2, 0,0732 gr H_2O

	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_5$	Gefunden 1.	2.
C	67,60	67,18	67,24
H	4,22	4,30	4,38
O	28,18	—	—
	100		

Statt der zu erwartenden Dioxydibenzyldiorthocarbonsäure $C_{16}H_{14}O_6$ hatte sich demnach eine um die Bestandtheile eines Moleculs Wasser ärmere Verbindung abgeschieden. Die Abspaltung von Wasser konnte sowohl zwischen einer Carboxyl- und einer Oxymethengruppe, als auch zwischen beiden Oxymethengruppen stattgefunden haben. Die ausgeführten Versuche sprechen für das letztere.

0,60 gr der Verbindung brauchte zur neutralen Lösung 4,40 Ccm kalter Normalkalilauge. Für eine zweibasische Säure $C_{16}H_{12}O_5$ sind nach der theoretischen Berechnung 4,22 Ccm nöthig. Die beiden Carboxylgruppen waren demgemäss intact geblieben. Durch genaues Neutralisiren der alkalischen Lösung mit Salpetersäure und Fällen mit Silbernitratlösung entsteht das Silbersalz, dessen Analyse folgende Werthe ergab:

0,4453 gr Agsalz lief.: 0,6214 gr CO_2. 0,0866 gr H_2O. 0,1893 gr Ag

0,4699 gr „ „ : 0,6543 gr CO_2. 0,0905 gr H_2O. 0,2008 gr Ag

0,1802 gr „ „ : — — 0,0772 gr Ag

	Berechnet für $C_{16}H_{10}O_5Ag_2$	Gefunden 1.	2.	3.
C	38,55	38,05	37,97	—
H	2,01	2,16	2,13	—
O	16,07	—	—	—
Ag	43,37	42,51	42,73	42,84
	100,00			

Stimmen die gefundenen Werthe auch nicht vollkommen mit den berechneten überein, so ist doch mit Sicherheit an-

zunehmen, dass bei dem Versuche, die Dioxydibenzyldiorthocarbonsäure aus den Lösungen ihrer Salze mit Essigsäure abzuscheiden, eine Wasserabspaltung und zwar in folgender Weise stattfindet:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO.OH\\CH.OH\end{matrix} \quad H_2O + C_6H_4<\begin{matrix}CO.OH\\CH\end{matrix} \qquad C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\CH\end{matrix}$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH.OH\\CO.OH\end{matrix} = \qquad C_6H_4<\begin{matrix}CH\\CO.OH\end{matrix}>O \text{ resp.} \qquad C_6H_4<\begin{matrix}C.OH\\COOH\end{matrix}$$

Dioxydibenzyldiorthocarbonsäure.

Welche der beiden angeführten Constitutionsformeln der durch Wasserabspaltung entstehenden Säure zukommt, lässt sich vorläufig nicht entscheiden; sie dürfte als Dehydrodioxydibenzyldiorthocarbonsäure zu bezeichnen sein.

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid liefert die Verbindung Hydrodiphtalyl vom F. P. 250°, dessen Bildung möglicherweise auf der intermediären Entstehung eines Acetats beruht.

Beim Erhitzen der Säure für sich findet bei ca. 190° Abspaltung von Wasser statt, indem sich ebenfalls Hydrodiphtalyl bildet.

Versetzt man die alkalische Lösung der Dioxydibenzyldiorthocarbonsäure mit Salzsäure im Ueberschuss, so ist der erhaltene Niederschlag ein wesentlich anderer, als der durch Essigsäure erzeugte. Die Abscheidung desselben findet nach Zusatz der Salzsäure sofort und zwar in Form eines weissen amorphen Pulvers statt. Der Niederschlag ist kein einheitlicher Körper. Zieht man denselben nämlich mit erwärmter Sodalösung oder stark verdünnter kalter Kalilauge aus, so bleibt Hydrodiphtalyl vom F. P. 250° ungelöst zurück. Die in die Sodalösung übergegangene Substanz steht möglicherweise bezüglich ihrer Zusammensetzung in der Mitte zwischen Dioxydibenzyldiorthocarbonsäure und Hydrodiphtalyl.

$C_6H_4<\begin{matrix}CO.OH\\CH.OH\end{matrix}$	$C_6H_4<\begin{matrix}CO.OH\\CH.OH\end{matrix}$	$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CH\end{matrix}>O$
$C_6H_4<\begin{matrix}CH.OH\\CO.OH\end{matrix}$	$C_6H_4<\begin{matrix}CH\\CO\end{matrix}>O$	$C_6H_4<\begin{matrix}CH\\CO\end{matrix}>O$
Dioxydibenzyldiorthocarbonsäure.	Zwischenproduct	Hydrodiphtalyl.

Es ist mir nicht gelungen, durch Ausziehen des mit Salzsäure erhaltenen Niederschlags mittelst erwärmter Sodalösung, Neutralisiren dieser Lösung mit Salpetersäure und Fällen mit Silbernitratlösung ein Silbersalz von der zu erwartenden Zusammensetzung zu erhalten.

Bei der Verbrennung ergab:

0,2162 gr Agsalz: 0,4038 gr CO_2. 0,0601 gr H_2O. 0,0513 gr Ag
0,2167 gr „ : 0,4063 gr „ 0,0632 gr „ 0,0513 gr „

Berechnet für $C_{16}H_{11}O_5Ag$		Gefunden 1.	2.
C	49,10	50,93	51,13
H	2,81	3,08	3,24
O	20,47	—	—
Ag	27,62	23,72	23,67
	100		

Es geht also bei Anwendung von Salzsäure die Wasserabspaltung aus der Dioxydibenzyldiorthocarbonsäure nicht zwischen den beiden Oxymethengruppen, sondern zwischen je einer Carboxylgruppe und einer Oxymethengruppe vor sich.

Beim Umkrystallisiren des mit Salzsäure erhaltenen Niederschlags aus heisser 80procentiger Essigsäure scheidet sich lediglich Hydrodiphtalyl vom F. P. 250° ab.

Reduction des Diphtalyls und des Hydrodiphtalyls mit Zink und Kalilauge.

Graebe [1]) fand, dass bei der Behandlung des Diphtalyls mit Zinkstaub und Kalilauge die Hydrodiphtallactonsäure das einzige Reactionsproduct bilde.

Ich habe diese Reaction behufs Gewinnung von Hydrodiphtallactonsäure wiederholt unter genauester Einhaltung

[1]) Annalen 228, 139.

der von *Graebe* gemachten Angaben ausgeführt, fand aber stets, dass in dem durch Salzsäure aus der alkalischen Lösung erhaltenen Niederschlage neben Hydrodiphtallactonsäure ein in siedendem Alkohol erheblich schwerer löslicher Körper in geringer Menge enthalten war.

Löst man den gesammten Niederschlag in heisser 80-procentiger Essigsäure, so scheidet sich der erwähnte Körper zuerst aus und ist durch zweimaliges Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel leicht rein zu erhalten. Die Verbindung ist das bei 250° schmelzende Hydrodiphtalyl.

Bei der Verbrennung lieferte:

0,1688 gr Substanz: 0,0633 gr H_2O 0,4469 gr CO_2
0,1062 gr „ : 0,0400 gr „ 0,2817 gr „

Berechnet für $C_{16}H_{10}O_4$		Gefunden 1.	2.
C	72,18	72,20	72,34
H	3,76	4,16	4,18
O	24,06	—	—
	100		

Die in der Essigsäure gelöste Hydrodiphtallactonsäure kann durch theilweises Abdestilliren des Lösungsmittels und Verdünnen des Rückstandes mit Wasser abgeschieden und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden.

Behandelt man Hydrodiphtalyl mit der doppelten Menge Zinkstaub innig gemischt und mit 25 Theilen 7procentiger Kalilauge übergossen 6—7 Stunden lang auf dem Dampfbade, so lassen sich, wenn man das alkalische Filtrat mit Salzsäure versetzt, in dem Niederschlage ebenfalls beide Körper, das bei 250° schmelzende Hydrodiphtalyl und Hydrodiphtallactonsäure nachweisen, nur scheint die Menge des ersteren eine relativ erheblich geringere zu sein, als bei der Reduction des Diphtalyls mit Zink und Kalilauge.

Durch die Gewinnung von Hydrodiphtalyl ist nach dem früher Gesagten die intermediäre Bildung von Dioxydibenzyldiorthocarbonsäure in dem Reactionsgemische von Diphtalyl, Zink und Kalilauge als sicher anzunehmen.

Die Reduction, welche Diphtalyl beim Behandeln mit Zink und Kalilauge erleidet, dürfte sich daher nach folgenden Gleichungen vollziehen:

$$\begin{matrix} C_6H_4{<}\overset{CO}{\underset{C}{}}{>}O \\ C_6H_4{<}\overset{C}{\underset{CO}{}}{>}O \end{matrix} + 2\,KOH = \begin{matrix} C_6H_4{<}\overset{CO.OK}{\underset{C.OH}{}} \\ C_6H_4{<}\overset{C.OH}{\underset{CO.OK}{}} \end{matrix}$$

Diphtalyl — Ksalz der Diphtalyldilactonsäure [1])

$$\begin{matrix} C_6H_4{<}\overset{CO.OK}{\underset{C.OH}{}} \\ C_6H_4{<}\overset{C.OH}{\underset{CO.OK}{}} \end{matrix} + 2H = \begin{matrix} C_6H_4{<}\overset{CO.OK}{\underset{CH.OH}{}} \\ C_6H_4{<}\overset{CH.OH}{\underset{CO.OK}{}} \end{matrix}$$

Ksalz der Dioxydibenzyldiorthocarbonsäure.

$$\begin{matrix} C_6H_4{<}\overset{CO.OK}{\underset{CH.OH}{}} \\ C_6H_4{<}\overset{CH.OH}{\underset{CO.OK}{}} \end{matrix} + 2H = \begin{matrix} C_6H_4{<}\overset{CO.OK}{\underset{CH_2}{}} \\ C_6H_4{<}\overset{CH.OH}{\underset{CO.OK}{}} \end{matrix} + H_2O$$

Ksalz der Hydroxydiphtalylsäure.

Bei der Auflösung von Hydrodiphtalyl in Kalilauge bildet sich sofort Dioxydibenzyldiorthocarbonsäure und ist der weitere Verlauf der Reduction als im Sinne der letzten Gleichung erfolgend zu denken.

Die Hydrodiphtallactonsäure wird jedenfalls nicht direct als solche aus der alkalischen Lösung gefällt, vielmehr dürfte die Abscheidung von Hydroxydiphtalylsäure wahrscheinlich sein, die letztere geht aber, wie bereits erwähnt wurde, beim Lösen in heissem Alkohol in Hydrodiphtallactonsäure über und scheidet sich als solche ab. Aus der alkalischen Lösung der Dioxydibenzyldiorthocarbonsäure fällt, wie oben angegeben wurde, Salzsäure einen Niederschlag, der beim Behandeln mit heisser Essigsäure vollkommen in Hydrodiphtalyl F. P. 250° übergeht.

[1]) Annalen 228, 138.

Es erklärt sich hierdurch die Gewinnung von Hydrodiphtalyl und Hydrodiphtallactonsäure ohne Weiteres, wenn man annimmt, dass bei der Reduction des Diphtalyls und Hydrodiphtalyls die Ueberführung der Dioxydibenzyldiorthocarbonsäure in Hydroxydiphtalylsäure unter den eingehaltenen Bedingungen keine vollständige war.

Die vorstehenden Untersuchungen dürften geeignet sein, auch über die Lactonnatur des Hydrodiphtalyls keinen Zweifel aufkommen zu lassen.

Ich der Unterzeichnete, Sohn des Apothekers Reinhard Hasselbach (†), wurde zu Fritzlar im Rgb. Cassel am 25. December 1855 geboren.

Nach Absolvirung der Elementar- und Lateinschule meiner Vaterstadt besuchte ich vom Herbste 1869 an das Gymnasium zu Hersfeld und verliess dasselbe im Herbste 1872 mit dem Zeugnisse der Reife für Obersecunda, um mich zum Apotheker auszubilden.

Meine Lehrzeit brachte ich theils in dem Geschäfte meines Vaters, theils in dem des Hrn. Hofapotheker L. Richard in Bockenheim zu. Die pharmaceutische Gehülfenprüfung bestand ich am 27. September 1875 mit der Censur „sehr gut". Während der folgenden Jahre war ich als Gehülfe in den Apotheken der Herren F. Pollitz in Kiel, O. Schneider in Dresden und L. Wegener in Zerbst thätig. Vom Sommersemester 1879 an besuchte ich die Universität Leipzig. Der pharmaceutischen Staatsprüfung unterzog ich mich im Wintersemester $18^{80}/_{81}$ und erhielt die Censur „sehr gut".

Meine damals bereits bestehende Absicht, das Studium der Chemie weiter zu verfolgen, konnte ich nicht zur Ausführung bringen, da eine langwierige Krankheit meines Vaters mich zur Uebernahme der geschäftlichen Leitung unserer Apotheke nöthigte. Erst nach dem am 29. Juni 1883 erfolgten Tode meines Vaters gestatteten es mir die Verhältnisse, meine Studien fortzusetzen. Vom Sommersemester 1884 an arbeitete ich in dem Laboratorium des Hrn. Professor Dr. Wislicenus zu Würzburg. Nach der Berufung meines hochverehrten Lehrers zur Uebernahme der o. Professur für Chemie an die Universität Leipzig folgte ich demselben dahin nach.

Im Wintersemester $18^{85}/_{86}$ setzte ich in Leipzig die bereits in Würzburg begonnenen Untersuchungeu über „Hydrodiphtalyl und Hydrodiphtallactonsäure" fort und brachte dieselben im Sommersemester 1886 zum Abschluss.

Leipzig, den 30. Juli 1886.

Eduard Hasselbach.